Beitrag

zur quantitativen Trennung von

Ferriphosphat, Manganophosphat, Calcium- u. Magnesiumphosphat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Richard Seeliger

aus Frankenberg, Königreich Sachsen.

Dresden 1893.

Druck von C. C. Meinhold & Söhne,

Königl. Hofbuchdruckerei.

Beitrag

zur quantitativen Trennung von

Ferriphosphat, Manganophosphat, Calcium- u. Magnesiumphosphat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Richard Seeliger

aus Frankenberg, Königreich Sachsen.

Dresden 1893.

Druck von C. C. Meinhold & Söhne,

Königl. Hofbuchdruckerei.

Herrn Dr. med. A. LÜBBERT

Stabsarzt in Dresden

dankbarst gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0046

Übersicht.

I. **Einleitung.** Die Wichtigkeit der Bestimmung der Phosphate in den Pflanzenaschen. Gang einer genauen Phosphorsäurebestimmung.

II. **Vorarbeiten.** Trennung der Phosphorsäure vom Mangan und Eisen — die die Hauptschwierigkeit bildet — genauer charakterisiert und mit den schon existierenden Methoden ausgeführt. Nachweis der Löslichkeit des phosphorsauren Eisens in Essigsäure.

III. **Resultat.** Praktische Verwertung der erhaltenen Erfahrungen nebst eingehender Abhandlung des definitiven Ganges.

IV. **Schluss.** Verwendung der Resultate zu Aschenanalysen.

Einige Beiträge zur quantitativen Trennung des Ferri-Mangano-Calcium und Magnesiumphosphats zu liefern, war das Ziel dieser Aufgabe. Bilden doch diese Salze einen nicht unwichtigen Bestandteil der Aschen pflanzlicher Produkte neben Alkalisalzen, Kieselsäure, Calcium und Magnesiumkarbonat. Die meisten der in der Asche vorkommenden Verbindungen finden sich schon fertig gebildet in der Pflanze vor, worunter vorliegende Phosphate mit eingerechnet werden können, während andre Verbindungen unzweifelhaft erst bei der Verbrennung organischer Stoffe entstanden sind, so die Cyanverbindungen, erzeugt durch verbrennende, stickstoffhaltige Körper. Im vorliegenden Falle wurden von all den Salzen, welche in der Asche aufgefunden wurden, speziell die Phosphate, und zwar die Phosphate des Eisens und Mangans neben den des Calciums und Magnesiums einer nähern Betrachtung unterzogen, weil die Trennung dieser Phosphate unter sich einige Schwierigkeiten verursacht, sowie eine eingehendere Bearbeitung noch nicht erfahren hat. Die Methoden, die man bisher anwendete, um eine genaue quantitative Scheidung zu ermöglichen, zeigten mancherlei Mängel, indem hauptsächlich Eisen und Mangan, obwohl, besonders letzteres, spärlich vorkommend, doch immer die Hauptschwierigkeiten verursachten.

Es möge gestattet sein, bevor zu den Trennungsmethoden selbst übergegangen wird, die jetzt allgemein gebräuchlichen Bestimmungen der Phosphorsäure einer nähern Charakterisierung zu unterziehen, zumal da es deshalb nicht überflüssig ist, weil die Vorschläge, die dazu angeregt worden sind, in ihrer Ausführung durchaus nicht übereinstimmen. Es erscheint

daher wünschenswert, alle bestehenden Vorschriften zu prüfen, beziehentlich ihre Brauchbarkeit festzustellen. Die anerkannt gute Molybdänmethode, sowie die Bestimmung als pyrophosphorsaures Magnesium liefern nur dann gute Resultate, wenn die dazu erforderlichen Vorbedingungen sämtlich erfüllt sind.

Die zur Bestimmung nötigen Lösungen sind folgende:

I. Molybdänlösung. 150,0 Ammon. molybdän. werden in 1 Liter Wasser gelöst und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. eingetragen.

II. Konzentrierte Ammonnitratlösung. 750,0 Ammon. nitric. werden in 1 Liter destillierten Wassers gelöst.

III. Verdünnte Ammonnitratlösung. 100,0 Ammon. nitric. werden in 1 Liter destillierten Wassers gelöst.

IV. Magnesiamixtur. 55,0 kryst. Magnesiumchlorid, 70,0 Ammoniumchlorid werden in 1 Liter 2,5 proc. Ammons gelöst.

V. Ammonflüssigkeit. 2,5 proc. Zum Auswaschen und Fällen.

Es ist durchaus notwendig, den Vorschlägen betreffs der Phosphatbestimmung die nötige Beachtung zu schenken, da nur dann Aussicht vorhanden ist, wirklich brauchbare Resultate zu erzielen. Dr. Stünkel, Dr. Wetzke und Prof. Wagner [1]) haben eine Reihe recht beherzigenswerter Winke über die Phosphatbestimmung gegeben, deren Brauchbarkeit in den nachfolgenden Analysen die beste Bestätigung gefunden haben. Die Wägung der Phosphorsäure erfolgt durchgängig als pyrophosphorsaures Magnesium, $Mg_2 P_2 O_7$, erhalten durch Glühen des Ammonmagnesiumphosphats. Da nun die Bildung dieses Doppelsalzes in ammoniakalischer Lösung vor sich geht und die Beschaffenheit der Phosphate es nicht erlaubt, erwähnte Bestimmung direkt zur Ausführung zu bringen, anderseits aber die ebenso empfehlenswerte Molybdänmethode das Ausfallen der Phosphorsäure als Ammonmolybdänphosphat aus saurer Lösung gestattet, so hat die praktische Erfahrung den brauch-

[1]) Zeitschr. d. anal. Ch. XXI, 353.

baren Vorschlag gemacht, beide Methoden, wenn nötig, zu verbinden, um die Phosphorsäure schliesslich als $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung zu bringen. Bei dem Zusatz der Molybdänlösung resp. der Magnesiamixtur wähle man thunlichst nur die Menge, welche zur Ausfällung der Phosphorsäure notwendig ist, unter Zusatz eines geringen Überschusses.

Eine Phosphorsäurebestimmung muss in folgender Weise ausgeführt werden.

Eine Phosphorsalzlösung, welche z. B. circa 0,1 P_2O_5 enthält, wird in einem Becherglas mit so viel konzentrierter Ammonnitratlösung und so viel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 pCt. Ammonnitrat enthalte und auf 0,1 P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung vorhanden ist. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80 bis 90° erhitzt, etwa 1 Stunde beiseite gestellt, dann filtriert und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Das Filter wird mit dem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit 2,5 proc. Ammon unter reichlichem Nachwaschen des Filters in ein Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und eventuell noch so viel 2,5 proc. Ammons zugesetzt, dass das Flüssigkeitsvolumen circa 75 ccm beträgt. Auf 0,1 P_2O_5 werden jetzt 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt, dann stellt man das Becherglas, mit einer Glasscheibe bedeckt, circa 2 Stunden beiseite. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 2,5 proc. Ammon bis zum Schwinden der Chlorreaktion gewaschen und getrocknet. Alsdann bringt man den Niederschlag in einen Platintiegel, wirft das zusammengeknäulte Filter hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel bis das Filter verkohlt, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel über den Bunsenbrenner, dann 5 Minuten im Gebläse, lässt erkalten und wägt. Sollte das Pyrophosphat grau gefärbt sein, so genügt das Abdampfen mit einigen Tropfen Salpetersäure, um ein rein weisses Salz zu erzielen. Als Beweis für die Notwendigkeit dieser Vorschläge führen obengenannte Verfasser folgende Gründe an:

Das Ausfällen und Auswaschen des Molybdänniederschlages unter Anwendung von Ammonnitrat hat den Zweck,

eine möglichst beschleunigte Ausfällung des Ammonmolybdänphosphats herbeizuführen.

Der Molybdänniederschlag werde mit 2,5 proc. Ammon von dem durchstochenen Filter abgespült und die Lösung direkt mit Magnesiamixtur versetzt, während sonst der Niederschlag auf dem Filter in erwärmtem konzentrierten Ammon gelöst wird, die Hauptmenge des überschüssigen Ammons mit HCl abgestumpft — und nach Abkühlen der Flüssigkeit mit Magnesiamixtur versetzt wird. Schliesslich wird mit $^1/_3$ des Volums Ammon verdünnt. Die Abweichung hat sich ganz praktisch bewährt. Was die Ausfällung des Molybdänniederschlages unter Anwendung von Ammonnitrat betrifft, hat Richter[1]) schon vor einer Reihe von Jahren den Nachweis geliefert, dass die durch Gegenwart von viel Säure und mancher Salze erschwerte Abscheidung des Molybdänniederschlages wesentlich erleichtert werde durch Zusatz von Ammonnitrat.

Gilbert[2]) rät, zur Herstellung der Molybdänlösung 150,0 Ammon. molybdän. in $^1/_2$ Liter Ammon zu lösen und diese Lösung mit 1,5 Liter HNO_3 zu mischen, um dadurch eine viel Ammonsalz enthaltende Lösung zu gewinnen und das Ausfällen der Phosphorsäure zu erleichtern.

Es folgen eine Reihe von Analysen, aus denen hervorgeht, dass ein Erhitzen auf 80° und darauf einstündiges Stehenlassen durchaus genügt, um alle Phosphorsäure zu fällen. Was sodann das Auswaschen des Niederschlages betrifft, so möge hierzu eine 10 proc. Ammonnitratlösung verwendet werden. Von Richter ist der Vorschlag gemacht worden, für solche Zwecke eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte 15 proc. Lösung von Ammonnitrat zu verwenden und bemerkt hierzu, dass, „wenn man sehr vorsichtig verfahren wolle, derselben einige Procente Molybdänlösung zusetzen könne“. Nach einer Reihe von Analysen wurde klar gelegt, dass der Molybdänniederschlag sowohl in verdünnter Molybdänlösung, als auch in einer 15 proc., mit Salpetersäure angesäuerten Ammonnitratlösung vollkommen unlöslich ist und letztere auch ohne Zusatz

[1]) Zeitschr. d. anal. Ch. X, 471.

[2]) Korresp.-Bl. d. Ver. anal. Ch. 1878, Nr. 1.

von Molybdänlösung unbedenklich verwendet werden kann. Die Ansäuerung mit Salpetersäure wurde als unnötig hingestellt, ebenso konnte eine 10 proc. anstatt 15 proc. Ammonnitratlösung verbraucht werden. Was den direkten Zusatz von Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlages betrifft, so heben die Verfasser hervor, dass das einfache Abspülen des Molybdänniederschlages vom Filter und Nachwaschen desselben mit verdünntem Ammon viel einfacher und schneller auszuführen ist, als das Lösen des Niederschlags im Filter mit erwärmtem konzentrierten Ammon, darauf folgendes Auswaschen, dann Abstumpfen mit HCl, Abkühlen der Mischung und endlich Verdünnung mit Ammon; und wenn man noch hinzunimmt, dass hierbei leicht zu viel Salmiak gebildet werden kann, was auch Märker[1]) als störend bezeichnet, so empfiehlt sich das erstere Verfahren.

Der plötzliche Zusatz von Magnesiamixtur erzeugt unbedingt einen unreinen Niederschlag: es ist unter allen Umständen geboten, die Magnesiamixtur tropfenweise, unter stetem Umrühren zu der absolut kalten Lösung zuzufügen. Einer weiteren kritischen Beobachtung wurde dann die Länge der Zeit, d. h. wie lange es erforderlich ist, den Niederschlag bis zur Filtration stehen zu lassen, unterworfen und es haben die Analysen ergeben, dass es nicht nur unnötig ist, die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen zu lassen, sondern dass man im Durchschnitt richtigere Resultate erhält, wenn man innerhalb 2 bis 3 Stunden abfiltriert, vorausgesetzt, dass die Phosphorsäuremenge nicht zu gering ist. Ferner fand durch eine Reihe von Analysen Bestätigung, dass die 2,5 proc. Ammonflüssigkeit, als nicht lösend, sich am geeignetsten gezeigt hat. Die Löslichkeit des Magnesiumniederschlages ist selbst in 1 proc. Ammon äusserst gering und in 2,5 proc. Ammon so verschwindend gering, dass man mit der Waschflüssigkeit gar nicht so sparsam umzugehen braucht, als es in fast sämtlichen Vorschriften angegeben ist.

[1]) Zeitschr. d. anal. Ch. XII, 253.

Über die Trennung der Phosphorsäure vom Eisen.

Um die procentische Zusammensetzung vorliegenden Eisenphosphats zu ermitteln, war es erforderlich, durch eine bewährte Methode das Salz zu analysiren, um in den folgenden Trennungsmethoden einen Prüfstein für die Richtigkeit der beigefügten Analysen zu besitzen.

Titration mit der stärkeren empirischen Chamäleonlösung nach Mohr [1]) nach vorheriger Reduktion mit Zink.

Die stärkere empirische Chamäleonlösung nach Mohr, welche für diese Zwecke verwendet wurde, hat 5,646 $K Mn O_4$ im Liter gelöst und kann entweder auf metallisches Eisen oder besser noch auf die konstantere Eisendoppelverbindung, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon, eingestellt werden. 10 ccm dieser Lösung entsprechen genau 0,1 metallischen Eisens oder 0,7 erwähnten Doppelsalzes. Da letzteres in 196 Teilen 28 Teile Eisen besitzt, welches also genau $^1/_7$ des ganzen Gewichtes ausmacht, kann man ohne weiteres den Wert einer jeden Menge Eisen in diesem Salze ausdrücken. Das Salz hält sich bei natürlich absolut reinem Ausgangsmaterial, selbst in offenen Gefässen, unbestimmt lange ohne jede Veränderung. Die konstante Zusammensetzung, d. h. die Unfähigkeit dieses Salzes, sich allmählich zu oxydieren, ist von Volhard angezweifelt worden, indem er von der Behauptung ausgeht, dass dieses Eisendoppelsalz nach einiger Zeit, mit Rhodankalilösung

[1]) Mohr, Massanalyse, S. 179.

übergossen, deutliche Spuren von Eisenoxyd nachweisen lasse. Besonders das pulverige Salz hielt er für inkonstant, während er die klaren, durchsichtigen Krystalle noch für brauchbar bezeichnet. Vorhandenes pulverförmiges sowohl wie krystallisiertes Eisendoppelsalz wurden eingehend geprüft, und das Resultat ergab, dass allerdings das pulverförmige Salz nach einigen Stunden eine deutliche Rosafärbung aufkommen liess, während die Krystalle von der zugesetzten Rhodanlösung nicht beeinflusst wurden Zur Titerstellung wurden die durchsichtigen Krystalle gewählt.

Das Eisenphosphat wurde in einem geräumigen Becherglase in ziemlich viel Schwefelsäure gelöst, stark verdünnt und zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von vollständig eisenfreiem Zink wurde die Reduktion des Oxyds zu Oxydul durch eine lebhafte Wasserstoffentwickelung herbeigeführt, was einige Stunden in Anspruch nahm. Die vorher schwach grünlichgelbe Lösung war farblos geworden. Jetzt erfolgt in die siedend heisse Lösung tropfenweiser Zusatz von Chamäleonlösung, so lange, bis bleibende Rosafärbung eingetreten ist. Verbrauchte Kubikzentimeter Permanganat, multipliziert mit 0,01, giebt die Menge metallischen Eisens direkt an:

			Permanganat:	
1.	0,099 der Substanz ergaben bei	2,6 ccm	0,0371	Fe_2O_3
2.	0,118 „ „ „	3,1 „	0,0442	Fe_2O_3
3.	0,16 „ „ „	4,2 „	0,06	Fe_2O_3

1.	37,47 pCt.	Fe_2O_3	37,47 pCt.	Fe_2O_3
2.	37,45 „	Fe_2O_3 Im Mittel	28,08 „	H_2O
3.	37,50 „	Fe_2O_3	34,45 „	P_2O_5

Der Wassergehalt wurde durch Glühen der Substanz bis zur Gewichtskonsistenz ermittelt; die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmt.

Bestimmung des Eisens durch Titration mit Jod.

Versetzt man eine Eisenchloridlösung mit Jodkalium im Überschuss, so wird bekanntlich eine dem Eisen äquivalente Menge Jod abgeschieden, welches dann mit einer auf Jod

eingestellten Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden kann. Es ist eine der schönsten und genauesten der Eisenbestimmungen, indem sie hauptsächlich den Vorzug besitzt, eine verhältnismässig kurze Zeit zu ihrer Ausführung nötig zu haben. Die Abscheidung des Jods erfolgt in salzsaurer Lösung, wobei ein geringer Überschuss der Salzsäure durchaus nichts schadet, ebensowenig beeinflusst die Phosphorsäure vorliegender Verbindung den Gang der Titration, so dass bei der Ausführung derselben das Phosphat einfach nur in möglichst wenig Salzsäure gelöst zu werden braucht, festes Jodkalium im Überschuss zugesetzt und titriert.

Es möge an dieser Stelle gestattet sein, einige Bemerkungen über das Einstellen der Zehntel-Normal-Jodlösung einzuflechten, um Wahrnehmungen mitteilen zu können, die bei der Ausführung dieser Arbeit aufgetreten sind. Die Prüfung der angefertigten Zehntel-Normal-Jodlösung wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man circa 10 ccm der Lösung nach Verdünnen mit Wasser mit H_2S versetzt, bis die Lösung farblos geworden ist, d. h. bis sich Jodwasserstoffsäure gebildet hat. $H_2S + 2J = 2HJ + S$. Auf Grund einer Reihe ausgeführter Versuche zur Einstellung der Jodlösung konnte nur festgestellt werden, dass die Ergebnisse stets wechselnd waren, so dass die Vermutung nahe lag, dass beim Erwärmen der Flüssigkeit behufs Entfernung überschüssigen H_2S mehr oder weniger Jodwasserstoff sich mit verflüchtige.

Mohr [1]) schreibt zwei Prüfungsmethoden, deren Genauigkeit und Zuverlässigkeit für die Einstellung der Jodlösung nichts zu wünschen übrig lässt, vor. Die Titration geschieht entweder mit Zehntel-Normal-Arsenigsäurelösung oder man geht auf eine abgewogene Menge reinen Jods zurück. Man wägt eine beliebige, aber genau gewogene Menge Jod ab (0,1), löst es in jodkalihaltigem Wasser auf und lässt Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung unter bekannten Vorsichtsmassregeln einfliessen, bis farblose Lösung entstanden ist. Die verbrauchten Kubikzentimeter notiert man. Nun pipettiert man 10 ccm der einzustellenden Jodlösung in ein Becherglas und titriert mit

[1]) Mohr, Titriermeth. 1877, S. 247.

ebenderselben Lösung von Natriumthiosulfat auf farblos. Die 10 ccm sollen im System 0,127 Jod enthalten und diese müssten, wenn sie richtig wären, eine Menge der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen, die man aus dem eben ausgeführten Versuche mit reinem Jod durch eine Proportion berechnet. Wenn diese Zahlen nicht eine Übereinstimmung aufweisen können, so ist die Jodlösung nicht richtig und muss mit einem konstanten Faktor multipliziert werden, welchen man dadurch erhält, dass man diejenige Menge Kubikzentimeter, welche die Jodlösung verbrauchen soll, durch jene Menge dividiert, welche sie wirklich verbraucht hat.

10 ccm der Jodlösung haben x Kubikzentimeter Natriumthiosulfat verbraucht.

Angewandte Menge Jod : verbrauchte Kubikzentimeter Natriumthiosulfat = 0,127 : x.

Die Resultate müssen übereinstimmen.

Noch schärfer ist die Titerstellung mit Zehntel-Normal-Arsenigsäurelösung unter Zusatz von kohlensaurem Ammon. Man titriert auf lichtblau. Es muss kohlensaures Ammon im Überschuss vorhanden sein, welches auf die Jodstärke nicht den geringsten Einfluss ausübt, dagegen der arsenigen Säure gegenüber als Alkali wirkt.

Zur vollkommenen Abscheidung des Jods lässt man in einer Glasstöpselflasche bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur $^1/_2$ Stunde lang stehen. Mohr empfiehlt einen vorherigen Zusatz von Natriumbikarbonat, um die Luft zu vertreiben, was wohl nicht nötig ist; jedoch darf man nicht versäumen, die Flasche vollständig abkühlen zu lassen, um die durch die Erwärmung entstehenden Joddämpfe zu verdichten. Ist bis zur Farblosigkeit titriert, erwärmt man nochmals, um zu sehen, ob eine Nachbläuung stattfindet. Auch diese nimmt man mit der Massflüssigkeit hinweg, bis bei fernerem Erwärmen die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Als freie Säure darf Salzsäure, wenn auch so wenig wie möglich, vorhanden sein, weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, während Phosphorsäure, wie im vorliegenden Falle, keinen nachteiligen Einfluss auszuüben scheint.

Natriumthiosulfat:

1. 0,081 der Substanz ergaben bei 3,8 = 0,0304 Fe_2O_3
2. 0,062 „ „ „ „ 2,9 = 0,0232 Fe_2O_3
3. 0,073 „ „ „ „ 3,4 = 0,0272 Fe_2O_3

Gefunden:	Berechnet:
1. 37,53 pCt. Fe_2O_3	
2. 37,42 „ Fe_2O_3	37,47 pCt. Fe_2O_3
3. 37,26 „ Fe_2O_3	

Trennung der Phosphorsäure vom Eisen durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumkarbonat.

Die Trennung mit Kalium-Natriumkarbonat hält Fresenius [1]) für nicht ganz zuverlässig, indem er von der Ansicht ausgeht, dass der in Wasser unlösliche Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxyd beharrlich Alkali zurückhält und auf diese Weise stets zu hohe Resultate erhalten werden. Die Ausführung geschah in der Weise, dass 0.1 bis 0.2 der Substanz im Platintiegel mit der zehnfachen Menge Kalium-Natriumkarbonat geschmolzen wurde, die Schmelze sofort mit heissem Wasser ausgezogen und einige Zeit stehen gelassen. Sollte im Tiegel die Schmelze sich nicht vollständig ausziehen lassen, indem Eisenkarbonat fest an den Wandungen des Tiegels haftet, so kann dieses vorläufig unberücksichtigt bleiben. Das Eisenoxydkarbonat wird abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, direkt auf dem Filter mit heisser verdünnter H Cl gelöst und mit dieser Lösung der Tiegel vollständig ausgespült. Durch Ammon wird das Eisen als Hydroxyd abgeschieden und in der gebräuchlichen Weise bestimmt. Das Filtrat wurde mit dem obigen vereinigt, etwas eingedampft, angesäuert und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt. Ein nochmaliges Lösen und Fällen ist erforderlich.

1. 0,116 der Substanz ergaben 0,044 Fe_2O_3 und 0,062 $Mg_2P_2O_7$
2. 0,135 „ „ „ 0,052 Fe_2O_3 „ 0,073 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:	Gefunden:
37,47 pCt. Fe_2O_3	1. 37,93 pCt. Fe_2O_3 und 34,14 pCt. P_2O_5
34,45 „ P_2O_5	2. 38,52 „ Fe_2O_3 „ 34,60 „ P_2O_5

[1]) Fr. quant. Anal., S. 343.

Diese Methode ist vollständig unbrauchbar, da stets die Procentgehalte des Eisens zu hoch ausfallen. Eine Modifikation dieser Methode, welche gute Resultate liefert, ist die von Fresenius [1]) vorgeschlagene Methode des Schmelzens der Substanz mit 1 Teil Kieselsäure, 1 Teil Salpeter und 3 Teile Soda oder, besser noch, 1 Teil Kieselsäure, 1 Teil Salpeter und 5 Teile Soda.

Trennung der Phosphorsäure vom Eisen durch Schmelzen mit Soda, Salpeter und Kieselsäure.

0,1 bis 0,2 der Substanz wird mit der zehnfachen Menge dieser Mischung so lange am Gebläse geschmolzen, bis eine ruhig fliessende, braune Masse erzielt worden ist. Man lässt 30 bis 40 Minuten lang schmelzen, laugt dann dieselbe sofort mit heissem Wasser aus, kocht den Tiegel, falls noch etwas Substanz darin haften sollte, mit etwas Wasser aus, erhitzt das Ganze bis zum Kochen und lässt dann 12 Stunden ruhig absetzen. Der Niederschlag ist flockig hellbraun, im Gegensatz zu dem dunkelbraunen, körnigen Niederschlag, den man beim Schmelzen nach der vorhergehenden Methode erhalten hat. Die überstehende Flüssigkeit filtriert man vorsichtig ab, was sich leicht bewerkstelligen lässt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit warmem Wasser aus und löst auf demselben in heisser Salzsäure. Durch das Lösen des Eisens auf dem Filter lässt sich die Kieselsäure nie vollständig entfernen, indem sie zum Teil mit gelöst wird. Um die Kieselsäure vollständig zu entfernen, dampft man die Eisenlösung bis zur Trockne auf dem Wasserbad, dann noch zweimal mit konzentrierter Salzsäure und erhitzt den Rückstand zwei Stunden im Trockenschrank auf 120°. Durch Aufnahme des Rückstandes mit sehr verdünnter, heisser Salzsäure, bleibt die Kieselsäure unlöslich zurück. Das auf Zusatz von Ammoniak ausgeschiedene Eisenoxydhydrat wird so lange mit $2^1/_2$ proc. Ammon gewaschen, bis Salmiak nicht mehr nachweisbar ist.

[1]) Michaelis, Handb. d. Chemie, S. 375.

Das Filtrat von dem erst erhaltenen Eisenniederschlag wird zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. Nach entsprechender Behandlung der Flüssigkeit zur Entfernung der Kieselsäure, wie oben erwähnt, wird im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

1. 0,2115 der Substanz ergaben 0,0795 Fe_2O_3 u. 0,1135 $Mg_2P_2O_7$
2. 0,1245 „ „ „ 0,047 Fe_2O_3 „ 0,0675 $Mg_2P_2O_7$
3. 0,154 „ „ „ 0,058 Fe_2O_3 „ 0,0825 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:		Gefunden:		
37,47 pCt. Fe_2O_3	1.	37,58 pCt. Fe_2O_3	und	34,32 P_2O_5
34,45 „ P_2O_5	2.	37,75 „ Fe_2O_3	„	34,67 P_2O_5
	3.	37,66 „ Fe_2O_3	„	34,28 P_2O_5

Trennung der Phosphorsäure vom Eisen durch Molybdän.

Die Trennung der Phosphorsäure durch Ammonmolybdän ist eine der besten Methoden, die aufgewiesen werden können. Sie besitzt den grossen Vorzug, dass die Fällung in saurer Lösung vor sich gehen kann, infolgedessen die Möglichkeit vorhanden ist, die Phosphorsäure direkt als Ammonmolybdänphosphat abzuscheiden. Gewöhnlich vereinigt man diese Methode mit der ebenso genauen Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur. Diese Methode ist von Sonnenschein [1]) zuerst angegeben worden.

0,05 der Substanz wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben gespült, in Salpetersäure gelöst und die berechnete Menge Molybdänlösung im geringen Überschusse zugefügt. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der oben beschriebenen Weise unter genauer Beobachtung aller der Vorsichtsmassregeln, die bei der Ausführung der Analyse sich als praktisch erwiesen haben.

Das Filtrat dampft man etwas ein, fügt Ammon bis zur alkalischen Reaktion hinzu, dann Schwefelammon im genügenden Überschusse behufs mehrstündiger Digestion. Das über-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, 53, 343.

schüssig zugesetzte Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung. Sobald die Lösung rotgelb, nicht mehr grünlich erscheint, filtriert man die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefeleisen ab, wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus, bis eine angesäuerte Probe des Filtrats nur weisslichen Schwefel abscheidet, löst auf dem Filter in heisser Salzsäure, oxydiert mit etwas Salpetersäure und fällt das Eisen, wie üblich, mit Ammon.

1. 0,033 der Substanz ergaben 0,0124 Fe_2O_3 u. 0,0178 $Mg_2P_2O_7$
2. 0,056 „ „ „ 0,021 Fe_2O_3 „ 0,0302 $Mg_2P_2O_7$
3. 0,049 „ „ „ 0,0184 Fe_2O_3 „ 0,0264 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:		Gefunden:			
		1. 37,57 pCt.	Fe_2O_3 und	34,54 pCt.	P_2O_5
37,47 pCt.	Fe_2O_3	2. 37,50 „	Fe_2O_3 „	34,46 „	P_2O_5
34,45 „	P_2O_5	3. 37,55 „	Fe_2O_3 „	34,50 „	P_2O_5

Trennung der Phosphorsäure vom Eisen durch Schwefelammon und Weinsäure.

Weinsäure und einige andre organische Säuren haben die Eigenschaft, zu verhindern, dass in sauren Phosphatlösungen die phosphorsauren Salze als solche gefällt werden. Darauf gründet sich die von Fresenius [1]) angegebene Methode, indem das phosphorsaure Salz in Salzsäure gelöst wird, Weinsäure, Salmiak und Ammon zugesetzt und durch Schwefelammon das Eisen gefällt wird. Im Filtrat kann die Phosphorsäure direkt bestimmt werden.

0,05 g Eisenphosphat werden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben in möglichst wenig Salzsäure gelöst, 10 ccm Weinsäurelösung zugesetzt (1 : 4), 10 ccm Salmiaklösung (1 : 4), dann Ammon im Überschuss. Durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelammon in die klargebliebene gelbe Lösung wurde das Eisen als Schwefeleisen gefällt. Die Lösung wurde 2 bis 3 Stunden an einem mässig warmen Orte verstopft beiseite

[1]) Fres., quant. Anal., S. 344.

gestellt, bis sich das Schwefeleisen vollständig zu Boden gesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Ist dieselbe grünlich, so ist die Fällung des Eisens eine unvollständige gewesen, so dass ein weiterer Zusatz von Schwefelammon erforderlich ist. Das Schwefeleisen wird abfiltriert, mit schwefelammonhaltigem, dann ammonhaltigem Wasser gewaschen, bis das Filtrat wasserklar geworden ist, auf dem Filter direkt in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und durch ein paar Tropfen Salpetersäure zu Eisenchlorid oxydiert. Durch Fällen mit Ammon wurde das Eisen, wie üblich, bestimmt. In dem schwefelammonhaltigen, klaren gelben Filtrat wurde direkt durch die berechnete Menge Magnesiamixtur die Phosphorsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und nochmals gelöst und gefällt.

1. 0,0555 der Substanz ergaben 0,0208 Fe_2O_3 u. 0,03 $Mg_2P_2O_7$
2. 0,036 „ „ „ 0,0134 Fe_2O_3 „ 0,0194 $Mg_2P_2O_7$
3. 0,055 „ „ „ 0,0204 Fe_2O_3 „ 0,03 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:		Gefunden:		
		1. 37,48 pCt. Fe_2O_3	und 34,59 pCt.	P_2O_5
37,47 pCt.	Fe_2O_3	2. 37,22 „ Fe_2O_3	„ 34,47 „	P_2O_5
34,45 „	P_2O_5	3. 37,10 „ Fe_2O_3	„ 34,90 „	P_2O_5

Manganphosphat.

Einstellung der Permanganatlösung.

Volhard[1]) hält die Zusammensetzung des Eisendoppelsalzes keineswegs für so zuverlässig, als man gewöhnlich annimmt, indem er hauptsächlich das durch gestörte Kristallisation dargestellte, pulverige Salz verurteilt, welches immer einen zu hohen Titer der Chamäleonlösung liefert und bei der Aufbewahrung an Reduktionsvermögen abnimmt. Am genauesten und exaktesten ist die Einstellung der Chamäleonlösung auf jodometrischem Wege, deren Grundprinzip folgendes ist. Lässt man eine Chamäleonlösung in eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von Jodkalium in Wasser einfliessen, so wird eine dem wirksamen Sauerstoff des Permanganat entsprechende Menge Jod abgeschieden, unter der Voraussetzung, dass Jodkalium gegen Permanganat im Überschuss bleibt, was leicht daran zu erkennen ist, dass die braune Lösung keine Spur von Jod fallen lässt. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat titriert. Die Reduktionsflüssigkeit ihrerseits misst man mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kalium, deren wirksamer Sauerstoff gleichfalls durch Eingiessen in saure Jodkaliumlösung eine entsprechende Menge Jod ausscheidet. An Manganoxydulsalzen giebt die Chamäleonlösung nur $^3/_5$ seiner Sauerstoffmenge ab.

Es kann jede Permanganatlösung zur Titration des Mangan benutzt werden, obwohl eine Permanganatlösung von bestimmter Konzentration, z. B. Zehntel-Normal-Permanganat, die 3,16 $KMnO_4$ im Liter enthält, am meisten dazu geeignet ist.

---

[1]) Liebig Ann. **198,** 318.

Die Trennung der Phosphorsäure vom Mangan durch Titration mit Zehntel-Normal-Permanganat.

Das von Guyard gegründete, von Volhard[1]) modifizierte Verfahren ist bisher nur auf Trennung wasserlöslicher Mangansalze angewendet worden. Vorliegendes Verfahren ist auf die Scheidung der Phosphorsäure vom Mangan umgewandelt worden.

Guyard gründete bekanntlich sein Verfahren auf die Annahme, dass aus einer, das Mangan als Oxydul enthaltenden, neutralen, stark verdünnten Lösung bei einer Temperatur von 80° eine der Gleichung $3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$ entsprechende Verbindung falle, das Mangan also mit dem verbrauchten Chamäleon als reines MnO_2-hydrat abgeschieden werde. Volhard hat gefunden, dass das nach Guyard erhaltene Superoxyd immer Manganoxydul, und zwar je nach den Umständen wechselnde Mengen enthält. Diese Erscheinung beruht auf der Neigung des entstandenen Superoxyds, ein Salz zu bilden, eine Neigung, die es in Ermangelung der Gegenwart basischer Metalloxyde zu der erwähnten Verbindung von Manganoxydul führt. Gleichzeitig hat Volhard gefunden, dass die Reaktion in einer der Voraussetzung völlig entsprechenden Weise verläuft, wenn neben dem Manganoxydul nicht oxydierbare, stark basische Metalloxyde vorhanden sind. Wird die Mangansalzlösung beispielsweise mit etwas Kalk, Magnesia, Baryt oder Zinksalz und in der Wärme nach und nach mit Chamäleonlösung versetzt, so tritt zuletzt, nachdem also alles in der Flüssigkeit vorhandene Mangan gemäss der Gleichung $3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$ abgeschieden worden, deutlich und bleibend die Farbe der Übermangansäure vor. Die Temperatur muss dem Sieden nahe sein; Kochen ist dabei zu vermeiden, wobei der Niederschlag seine flockige Zusammensetzung verliert und sich in der Art in der Flüssigkeit verteilt, dass deren Farbe nicht zu unterscheiden ist. Die Lösung des Mangansalzes kann neutral oder sauer sein.

---

[1]) Liebig Ann. **198**, 318.

Durch diese kleine Modifikation, Zusatz eines andern Salzes, dessen Bestandteile durch Chamäleon keine Veränderung erleiden, erhält die besprochene, massanalytische Bestimmung des Mangans nach Volhard einen solchen Grad von Genauigkeit und Verlässlichkeit, dass man sie ohne weiteres als eine der besten Methoden zur Bestimmung des Mangans empfehlen kann.

0,1 bis 0,2 Manganphosphat wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, so dass eben Lösung erfolgte, und sie in 1 bis 2 Liter kochenden Wassers eingetragen. Ferner wurde 1 g Zinksulfat oder Zinkchlorid zugefügt. Man lässt nochmals aufkochen, entfernt vom Feuer und setzt die Zehntel-Normal-Permanganatlösung erst im vollen Strahle, dann vorsichtiger zu. Durch tüchtiges Schütteln und Schwenken befördert man das Zusammenballen des Niederschlages. Man darf die Chamäleonlösung rasch und ohne ängstliche Vorsicht zugeben, da die gegen Ende erscheinende Rötung beim Umschütteln mehrmals wieder verschwindet. Sollten in der Flüssigkeit feine rotbraune Flöckchen suspendiert bleiben, so dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht vollständig klar und durchsichtig ist, so stellt man den Kolben einige Minuten auf ein sehr gelindes Feuer, ohne es jedoch zum Kochen kommen zu lassen. Die Flocken werden dann kompakter und reissen nach dem Umschwenken das Suspendierte mit nieder.

Dieses nachträgliche Erhitzen ist gewöhnlich bei den ersten Versuchen nötig, weil man mit dem Zusatz der Chamäleonlösung noch zu ängstlich vorgeht, bei einiger Übung gelingt es leicht, ohne mehrmaliges Erwärmen fertig zu werden. Nur gegen Ende, wenn die Farbe des Chamäleon langsam verschwindet, muss man sich etwas Zeit lassen, um recht genaue Bestimmungen zu erhalten; man schüttle öfters und lasse wieder absetzen; zuletzt muss die Flüssigkeit deutlich rosa bleiben. Man versäume nicht, das anzuwendende Zinksalz zu prüfen; die verdünnte Lösung desselben darf, mit 1 Tropfen Chamäleonlösung gefärbt, beim Kochen die Farbe nicht verlieren.

Permanganat:

1. 0,153 der Substanz erforderten 30,3 ccm = 0,04995 Mn
2. 0,0835 „ „ „ 16,6 „ = 0,02739 Mn
3. 0,1025 „ „ „ 20,3 „ = 0,033495 Mn

1. 42,14 pCt. MnO
2. 42,21 „ MnO
3. 42,18 „ MnO

Eine Reihe weiterer Manganbestimmungen ergaben als Durchschnittsprocentgehalt 42,18 pCt. MnO. Der Wassergehalt wurde durch Glühen der Substanz ermittelt und die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmt.

42,18 pCt. MnO
Im Mittel: 28,18 „ P_2O_5
29,64 „ H_2O

Trennung der Phosphorsäure vom Mangan durch Schmelzen mit Soda, Salpeter und Kieselsäure.

Bevor ich zu dieser Methode überging, stellte ich erst Versuche an, wie weit das von Fresenius[1]) angegebene Verfahren, Schmelzen des Phosphats mit Natriumkarbonat anstatt Natrium-Kaliumkarbonat, als brauchbar zu empfehlen ist. Die Substanz, mit der zehnfachen Menge Soda geschmolzen, wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, und da gewöhnlich durch gebildetes mangansaures resp. übermangansaures Kalium die Schmelze grünlich oder violett erscheint, einige Gasblasen H_2S eingeleitet, um Reduktion herbeizuführen. Man erhitzt auf dem Wasserbad, bis das kohlensaure Manganoxydul sich grossflockig abgesetzt hat und filtriert ab. Das Filtrat ist stets von gelöstem Mangan schwach gelblich gefärbt. Um die letzten Spuren von Mangan zu entfernen, wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und das nachträglich abgeschiedene Mangan auf ein kleines Filterchen gesammelt und mit dem ersten Niederschlag vereinigt. Das Filtrat,

[1]) Fres., quant. Anal., S. 343.

welches vollständig wasserklar sein muss, wurde mit Salzsäure abgesättigt, mit Ammon versetzt und durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt. Die beiden ersterwähnten Niederschläge werden in einem Platintiegel bei Zutritt der Luft stark über dem Gebläse geglüht, wobei Mn_3O_4 gebildet wird. Da diesem hartnäckig etwas Alkali anhaftet, so muss der Glührückstand mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Die wässerigen Auszüge werden, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, durch ein kleines Filter gegossen, letzteres eingeäschert und dem Tiegelinhalte zugefügt. Das Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt wird so lange fortgesetzt, bis das Gewicht konstant ist. Da es nicht immer gelingt, konstantes Gewicht zu erzielen, ist es ratsam, die von Classen[1]) empfohlene Überführung des Mangans in Sulfat vorzunehmen. Zu diesem Zwecke versetzt man nach Einäscherung des Filters im Platintiegel, mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, entfernt den Überschuss durch Eindampfen über der Gasflamme und erhitzt den Rückstand mässig stark, so dass nur der Boden des Tiegels dunkel rotglühend erscheint. Der weisse Rückstand ist $MnSO_4$.

Es ist mir nicht gelungen, genügende Resultate zu erhalten, indem die Manganbestimmungen stets zu hoch, die Phosphorsäurebestimmungen stets zu niedrig ausfielen. Die Thatsache teilt es mit dem Eisenphosphat, so dass auch hier das Aufschliessen mit Soda, Salpeter und Kieselsäure empfohlen werden muss. Die Substanz, mit der zehnfachen Menge erwähnter Mischung eine Stunde am Gebläse geschmolzen, zeigt eine homogene dunkelgrüne Schmelze, welche sogleich in heissem Wasser gelöst wurde. Sollte im Tiegel noch eine Spur Mangan haften, so wird dieselbe in ein paar Tropfen Salzsäure gelöst, mit Natriumkarbonat übersättigt und der gelösten Schmelze zugefügt. Bei überstehender gefärbter Flüssigkeit leitet man H_2S ein, kocht auf, stellt einige Zeit zum Absetzen beiseite und saugt ab, was hier, im Gegensatz zum Eisenphosphat, sich äusserst rasch bewerkstelligen lässt. Mit warmem Wasser wird gründlich nachgewaschen, das Filtrat konzentriert, durch

[1]) Classen, Handb. d. quant. Anal., S. 33.

Abdampfen mit HCl, wie oben erwähnt, die Kieselsäure abgeschieden und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt. Das Mangan wird nach Entfernung der Kieselsäure, wie oben erwähnt, als Mn_3O_4 bestimmt.

0,073 der Substanz ergaben 0,031 MnO und 0.0322 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:	Gefunden:
42,18 pCt. MnO	42,46 pCt. MnO
28,18 „ P_2O_5	28,22 „ P_2O_5

Trennung der Phosphorsäure vom Mangan durch Silbernitrat bei teilweiser Benutzung des von Rössler[1]) angegebenen Verfahrens.

0,05 bis 0,1 g Manganphosphat werden in einem 100-ccm-Messkolben in einer gerade genügenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, 50 ccm Zehntel-Normal-Silberlösung zugesetzt und nach Abkühlung auf die Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 50 ccm entnommen, in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und in diese Lösung nach und nach ungefähr 20 Tropfen einer Natriumkarbonatlösung unter stetem Umrühren eingetropft. Es scheidet sich sofort die von Wöhler zuerst beobachtete, tiefschwarze Verbindung von

$$Ag_4O,\ Mn_2O_3$$

ab, deren Zusammensetzung in der Weise beschaffen ist, dass genau 2 Atome Silber = 1 Atom Mangan entspricht. Durch das im Überschuss zugesetzte kohlensaure Natrium hat sich aber auch von der unzersetzt zu bleibenden, überschüssigen Silberlösung Silberkarbonat mit abgeschieden, was deutlich durch weissliche Trübung über dem tiefschwarzen Niederschlage erkannt werden kann. Setzt man ungefähr 10 ccm Ammon tropfenweise bei stetem Erhitzen und Umrühren hinzu, so löst sich das abgeschiedene kohlensaure Silber sehr leicht wieder auf, ohne dass das hinzugefügte Ammon einen merklichen Einfluss auf die konstante schwarze Verbindung

[1]) Annal. **200**, 324.

ausübt. Durch weiteres gelindes Erwärmen und stetes Umrühren setzt sich der Niederschlag äusserst rasch ab und die darüberstehende Flüssigkeit ist vollständig wasserklar geworden. Man filtriert ab, erhitzt das Filtrat zum Sieden, säure schwach mit Salpetersäure an und leite einige Minuten H_2S ein, um das Silber als Schwefelsilber zu fällen. Durch schwaches Erwärmen ballt sich der Niederschlag so zusammen, dass er auf ein möglichst kleines Filter, wie es erforderlich ist, gebracht werden kann. Für gutes Auswaschen mit heissem Wasser ist Sorge zu tragen. Das Filtrat kann direkt zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet werden. Man dampft das Filtrat etwas ein, verjagt H_2S, setzt Ammon bis zur alkalischen Reaktion zu und fügt nach dem Erkalten die berechnete Menge Magnesiamixtur tropfenweise unter den bekannten Kautelen zu.

Das Schwefelsilber, durch beigemengten Schwefel verunreinigt, wird samt dem Filter in das Becherglas zurückgeworfen, mit verdünnter Salpetersäure übergossen und längere Zeit erhitzt, bis der Schwefel sich körnig abgeschieden hat und das Filter zu Brei zerkocht ist. Es wird abfiltriert, das klare Filtrat in eine Platinschale zur Trockne verdampft; der Rückstand ist reines salpetersaures Silber, welches nicht in die Verbindung $Ag_4OMn_2O_3$ übergegangen ist. Man löst das Salz in 200 ccm Wasser und benutzt diese Lösung zur Titration.

0,07 der Substanz ergaben 0,029607 MnO und 0,031 $Mg_2P_2O_7$

Berechnet:	Gefunden:
42,18 pCt. MnO	42,29 pCt. MnO
28,18 „ P_2O_5	28,28 „ P_2O_5

Es wurden genau 0,5 Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung abgemessen und mit dieser gewonnenen Silberlösung titriert.

Verbrauch 4,8 ccm.

$$4{,}8 : 0{,}5 = 200 : x$$
$$x = 20{,}83 \text{ ccm},$$

d. h. 200 ccm dieser gewonnenen Silberlösung würden 20,83 ccm Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung bedürfen, und da

Kochsalz auf Silber eingestellt, ist sie gleich 20,83 ccm Zehntel-Normal-Silberlösung. Da als halbe Menge 25 ccm Silberlösung angewendet, sind 4.17 ccm Zehntel-Normal-Silberlösung in die Verbindung von $Ag_4OMn_2O_3$ übergegangen.

1 ccm Silberlösung entspricht = 0,00275 Mn

0,00275 . 4,17

0,0114675 . 2 da Hälfte angewendet,

0,022935 Mn = 0,029607 MnO = 42,29 pCt. MnO.

Bemerkungen: Man wende bei der Titration zwei ungefähr 10 ccm fassende Büretten mit genauer Teilung an, da ein Tropfen mehr oder weniger schon Schwankungen verursacht. Beim Eindampfen der Silbernitratlösung muss man bestrebt sein, möglichst vollständig die freie Salpetersäure zu entfernen.

Anstatt wie auf diese Weise, das Mangan indirekt zu bestimmen, liesse sich auch eine direkte Bestimmung desselben ausführen, indem man den schwarzen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber mit H_2S entfernt.

Einwirkung von Essigsäure auf die Phosphate.

Zur Trennung des Eisenphosphats von dem des Mangans und der alkalischen Erden pflegte man zunächst verdünnte Essigsäure anzuwenden, indem dieselbe die Eigenschaft zeigt, letztere mit grosser Leichtigkeit aufzulösen, auf ersteres hingegen keinen wesentlichen Einfluss auszuüben. Es dürfte nicht uninteressant sein, nachzuforschen, wie sich Essigsäure im allgemeinen gegen vorliegende vier Phosphate verhält, in welchem Masse sie lösend, resp. nicht lösend einwirkt und welche Modifikationen von diesen Salzen für das Lösungsmittel empfänglicher sind.

Durch eingehende Studien über die Lösungsfähigkeit feuchter, getrockneter und geglühter Phosphate in Essigsäure von verschiedener procentischer Zusammensetzung bin ich bemüht gewesen, einen Beitrag zur Kenntnis derselben zu liefern.

Beim Aufstellen nachstehender Tabelle ist im allgemeinen beobachtet worden, dass die Löslichkeit der Phosphate in Essigsäure bis zu einem gewissen Procentsatz zunimmt, um dann wieder zu fallen, so dass z. B. 100proc. Essigsäure eine geringere Lösungsfähigkeit besitzt, gegenüber 10proc. und 25proc. Essigsäure. Die Ansicht, dass phosphorsaures Eisenoxyd in Essigsäure vollständig unlöslich sei, fand ich nicht zutreffend, so dass diese Säure zur quantitativen Trennung nicht angewendet werden kann.

Die Zahlen bedeuten Prozente. Lösungsdauer 15 Minuten.	Eisenphosphat			Manganphosphat			Calciumphosphat			Magnesiumphosphat		
	feucht	trocken	geglüht	feucht	trocken	geglüht	feucht	trocken	geglüht	feucht	trocken	geglüht
1% Essigsäure 1,002 spec. Gew.	0,04	0,03	—	1,21	0,85	0,40	1,51	0,65	0,10	2,21	1,39	0,29
5% Essigsäure 1,008 spec. Gew.	0,06	0,05	—	4,12	3,04	1,25	6,81	1,13	0,11	9,42	2,73	0,30
10% Essigsäure 1,016 spec. Gew.	0,07	0,06	0,01	6,70	5,68	1,33	9,47	1,52	0,12	13,14	2,91	0,35
25% Essigsäure 1,035 spec. Gew.	0,13	0,11	0,02	9,93	8,78	1,94	11,85	1,88	0,17	17,13	4,17	0,22
50% Essigsäure 1,060 spec. Gew.	0,10	0,10	—	6,01	5,33	1,52	12,96	1,43	0,10	15,25	3,22	0,12
100% Essigsäure 1,063 spec. Gew.	0,06	0,04	—	2,22	1,84	0,10	0,72	0,08	0,03	1,33	0,12	0,04

Nachdem die quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd resp. Manganoxydul einer eingehenden Bearbeitung unterzogen und somit durch ihre Charakterisierung versucht worden war, die Hauptschwierigkeiten der Trennung der vorliegenden vier Phosphate zu ebnen, wurde von letzteren eine Mischung hergestellt, ungefähr in einem Verhältnis, wie es die Aschenrückstände pflanzlicher Produkte aufweisen. Mangan und Eisenphosphat kamen geglüht, Calcium und Magnesiumphosphat getrocknet zur Verwendung. Das Mischungsverhältnis betrug:

1 Teil Manganphosphat,
2 Teile Eisenphosphat,
10 „ Kalkphosphat,
10 „ Magnesiumphosphat.

Eine Reihe von Versuchen, die zunächst angestellt wurden, um die bisher gewonnenen Erfahrungen nutzbar zu machen, ergaben nur negative Resultate. Ein direktes Abscheiden des Mangans aus der vorliegenden Mischung der Phosphate durch den üblichen Weg mit Natriumacetat und Bromwasser missglückte vollständig, da nicht allein Mangan als Superoxyd abgeschieden wurde, sondern auch Eisen nebst Spuren von Calcium- und Magnesiumphosphat sich mit dem Niederschlage vereinigte.

Auf Grund oben erwähnter Erfolge, welche eine vollkommen befriedigende Trennung des Eisens von der Phosphorsäure durch Weinsäure und Schwefelammon bewiesen, wurden Versuche angestellt, sie für die vorliegende Mischung in Anwendung zu bringen. Eisen- wie Manganbestimmung verlief ganz befriedigend, während Spuren von Kalk und Magnesia die überstehende Flüssigkeit trübten. Ammonoxalat erst im grossen Überschuss bewirkte eine schwache Fällung, indem noch ausserdem Phosphorsäure mit niedergerissen wurde.

Dankbarer war das Bestreben, das vom Ammonmolybdänphosphat resultierende Filtrat, die stark salpetersaure Lösung der Basen, auf ihre Trennung weiter zu verarbeiten. Die letzteren wurden in einer geräumigen Platinschale zur Trockne verdampft, dann noch zweimal mit konzentrierter Salzsäure,

mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Ammon zugefügt, und schliesslich unter schwachem Erwärmen mit gelbem Schwefelammon übersättigt. Das überschüssige Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, Eisen und Mangan scheiden sich als Schwefelverbindungen ab und werden mit Natriumacetat getrennt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Zerstörung resp. Entfernung des Molybdän. Die vorgenommene Zerlegung des Sulfosalzes durch Salzsäure führte nur teilweise zum Ziele. Durch längeres Einleiten von H_2S erreichte man weitere Fällungen. Erst durch fünfmaliges Einleiten des Gases bei stetem Abfiltrieren des Schwefelmolybdäns konnte eine vollständige Entfernung des letzteren erzielt werden.

Obwohl die erhaltenen Resultate noch als brauchbar bezeichnet werden können, so dürfte diese Methode oben erwähnten Missstandes halber als praktisch nicht zu empfehlen sein.

Die Scheidung des Calciums und Magnesiums von der Phosphorsäure nebst Eisen und Mangan durch Eisenchlorid.

Essigsaure Alkalien färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelblutrot unter Bildung von Ferriacetat. Phosphorsaures Natrium erzeugt in Lösungen der Eisenoxydsalze bei Abwesenheit freier Säure einen weissgelblichen, flockigen Niederschlag von Ferriphosphat, welcher in Mineralsäuren leicht löslich ist. In einem Überschuss von essigsaurem Eisen ist Ferriphosphat etwas löslich; die Fällung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat wird erst beim Kochen vollständig. Diese Reaktion, welche zunächst zur Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden diente, ist für die vorliegende Arbeit recht wohl zu brauchen, indem sie sich noch in der Weise modifiziert, dass zugleich mit dem sich abscheidenden Eisenniederschlage das Mangan eine Spaltung von seiner Säure erfährt, so dass nur Calcium und Magnesium sich in Lösung befinden und durch die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden nachgewiesen werden können.

Möglichste Neutralisation der Lösung und starke Verdünnung sind die Hauptfaktoren, welche eine vollständige quantitative Trennung bedingen, deren Ausführung auf folgenden Prinzipien beruht: circa 0,2 g der Mischung werden in einem geräumigen Becherglase (500 ccm fassend) mit verdünnter Salzsäure behandelt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Durch tropfenweisen Zusatz von Natriumkarbonatlösung stumpft man die Hauptmenge der überschüssigen Säure ab, bis nur ganz schwach saure Reaktion vorherrscht, füge 3 g Natriumacetat zu und schliesslich tropfenweise Eisenchlorid, bis die Mischung anfängt, eine rote Färbung anzunehmen. Die Operationen geschehen in der Siedehitze. Für 0,2 der Substanz sind ungefähr 20 Tropfen Eisenchlorid ausreichend. Das sich anfangs ausscheidende Ferriphosphat geht ganz oder teilweise in dem gebildeten Ferriacetat in Lösung. Jetzt füge man die 20 bis 30fache Menge Wasser zu und erhitze zum Sieden, bis eine Bildung von grossen, rotbraunen Flocken stattfindet, während die überstehende Flüssigkeit vollständig wasserklar sein muss. Es wird sofort heiss abgesaugt, mehrmals mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 100 ccm eingedampft. In dem Rückstande fand die Bestimmung der Phosphorsäure mit Molybdän statt, wie oben näher erwähnt worden ist. Kalk und Magnesia werden mit Ammonoxalat und phosphorsaurem Natrium gefällt, wie es weiter unten genauer abgehandelt werden wird. Eisen wird in einer neuen Menge der Substanz durch die Jodtitrationsmethode, wie oben beim Eisenphosphat näher beschrieben, bestimmt. Der Wassergehalt wird durch Glühen der Substanz ermittelt, bis konstantes Gewicht eingetreten ist, und das Mangan volumetrisch nach Entfernen des Eisens mit Permanganat festgestellt.

Analyse I.		Analyse II.	
H_2O	20,64 pCt.	H_2O	20,65 pCt.
P_2O_5	43,42 „	P_2O_5	43,44 „
MnO	2,76 „	MnO	2,73 „
Fe_2O_3	5,20 „	Fe_2O_3	5,31 „
CaO	17,95 „	CaO	17,90 „
MgO	10,39 „	MgO	10,44 „
	100,36 pCt.		100,47 pCt.

Trennung des Mangano-, Ferri-, Calcium- und Magnesiumphosphats durch Soda, Salpeter und Kieselsäure.

Circa 0.2 bis 0.3 g vorliegender Mischung wurden in einem Platintiegel mit der zehnfachen Menge von Soda, Salpeter und Kieselsäure, nach obiger Vorschrift bereitet, vermischt, erst vorsichtig durch den Bunsenbrenner, dann so lange am Gebläse erhitzt, bis eine ruhig fliessende, dunkelblaugrüne Schmelze erzielt worden ist. Man lässt 30 bis 40 Minuten lang schmelzen, laugt dann in einem Becherglase sofort mit heissem Wasser aus und leitet einige Gasblasen H_2S ein, um das teilweise sich gebildete mangansaure Kalium zu reduzieren. Sollte die Schmelze sich nicht vollständig vom Tiegel lösen, befeuchte man den Rückstand am besten mit etwas Salzsäure, übersättige mit Natriumkarbonat und füge der übrigen Schmelze hinzu. Unter stetem Umrühren, um das heftige Stossen der Mischung zu meiden, erhitze man zum Sieden und lasse 12 Stunden ruhig absetzen. Die Basen befinden sich jetzt als Karbonate resp. Silikate im Niederschlag, während die Phosphorsäure, an Natrium gebunden, in Lösung gegangen ist. Niederschlag wie Filtrat sind mit Kieselsäure verunreinigt, deren Entfernung vor allen Dingen zunächst das Hauptbestreben sein muss. Der Niederschlag wird direkt auf dem Filter in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, dieser Prozess noch zweimal mit konzentrirter Salzsäure wiederholt, und schliesslich 2 Stunden auf 120° erhitzt. Eine gleiche Behandlung erfährt das Filtrat. Die Rückstände werden mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück.

a) Filtrat: Nach Entfernung der Kieselsäure wird die salzsaure Lösung einfach mit Ammon übersättigt und mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure ausgefällt.

b) Niederschlag: Die salzsaure Lösung des Niederschlags, welche aus Chlorcalcium, Chlormagnesium, Manganchlorür und Eisenchlorid besteht, wird, nachdem die Kieselsäure entfernt, mit Ammon möglichst neutralisiert, Natrium- oder

Ammoniumacetat zugefügt, zum Sieden erhitzt und schliesslich Bromwasser eingetropft. Die Abscheidung erfolgt sofort. Der Niederschlag muss unbedingt eine bräunliche Färbung annehmen, was bei möglichst neutralen Flüssigkeiten stets gelingen wird; bleibt er hell oder rötlich, so dürfte mangelhafte Neutralisation schuld sein. Manchmal genügt noch ein weiterer Zusatz des essigsauren Salzes, um den gewünschten Erfolg herbeizuführen. Durch das Kochen mit essigsaurem Natrium und Bromwasser war ursprünglich beabsichtigt worden, das Mangan allein als Superoxydhydrat niederzuschlagen. Der Versuch konnte insofern als misslungen bezeichnet werden, da sich nicht bloss Mangan, sondern auch Eisen, und zwar quantitativ, wie eingehende Prüfungen konstatierten, abgeschieden wurde, während Calcium und Magnesium in Lösung blieben. Es war somit eine vollständige Trennung der Schwermetalle von den Erdalkalimetallen herbeigeführt. Der Niederschlag, aus Mangansuperoxydhydrat und basischem Eisenacetat bestehend, wurde heiss abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure heiss gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Trennung des Eisens vom Mangan erfolgt nach der gebräuchlichen Methode mit Natriumacetat. Man nimmt mit Wasser auf, neutralisiert, wenn nötig, setzt letzteres Salz zu und kocht. Das abgeschiedene basische Eisenacetat wird abgesaugt, in HCl gelöst und mit Ammon gefällt.

Das Filtrat des Eisenniederschlages, welches das Mangan als essigsaures Salz gelöst enthält, wird wieder mit Bromwasser versetzt und so lange erhitzt, bis sich das Mangansuperoxydhydrat grossflockig abgeschieden hat. Das abfiltrierte Superoxyd wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat, auf dem Platinblech verdampft, keinen sichtbaren Rückstand hinterlässt. Die Bestimmung des Mangans erfolgt als Mn_3O_4.

Das Filtrat, welches das Calcium und Magnesium gelöst enthält, hält zuweilen noch Spuren Mangan in Lösung, weshalb es erforderlich ist, die Lösung bis auf einige Kubikcentimeter einzudampfen und die Flöckchen auf ein möglichst

kleines Filter besonders zu sammeln. Die Bestimmungen des Kalkes und der Magnesia erfolgen in der gewöhnlichen Weise. Es wird zum Sieden erhitzt, Salmiak und Ammon zugefügt und schliesslich tropfenweise Ammonoxalat zugesetzt. Nach sechsstündigem Stehen dekantiere man die überstehende klare Flüssigkeit auf ein Filter und löse und fälle nochmals das abgeschiedene Kalkoxalat. Die Wägung erfolgt als CaO. Die vereinigten Filtrate werden nach der Konzentration mit Natriumphosphat versetzt. Wägung der Magnesia als $Mg_2P_2O_7$. Sollte sich vor dem Zusatze von phosphorsaurem Natrium schon in der Kälte ein Niederschlag von oxalsaurer Magnesia bilden, so ist nochmals in HCl zu lösen und mit Ammon zu übersättigen.

Da das Calciumoxalat stets etwas Magnesiumoxalat beigemengt enthält, verfährt man am besten in der Art, dass man die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter giesst, das Kalkoxalat im Becherglase unter Erwärmen auflöst, mit Wasser verdünnt, zuerst etwas Ammonoxalat und dann Ammon im Überschuss zufügt. Die beiden Filtrate werden vereinigt, durch Abdampfen konzentriert und die Magnesia in der kalten Flüssigkeit auf Zusatz von Phosphorsalz als Ammonmagnesiumphosphat abgeschieden.[1])

Zur Erzielung einer exakten Trennung von Eisen und Mangan durch eine einmalige basische Fällung rät Rosenthal[2]) unter Erwärmen zu neutralisieren, bis die Flüssigkeit eben anfängt, sich zu trüben, beinahe zum Sieden erhitzen — wobei kein Niederschlag entstehen darf —, ein zum Kochen erhitztes, abgemessenes Volumen einer 25 proc. Lösung von Natriumacetat, etwa im Verhältnis 10 Teile : 1 Teil Eisen, zuzusetzen und zum Sieden zu erhitzen. Der Niederschlag setzt sich schön ab und ist frei von Mangan. Zur Bestimmung des Mangans bedient sich Rosenthal des Wasserstoffsuperoxyds. Nachdem Eisen durch essigsaures Natron gefällt und das Filtrat etwas eingedampft ist, setzt man für je 0,1 bis 0,15

[1]) Classen, quant. Anal. S. 40.
[2]) Ros. Zsch. d. anal. Ch. XVII, 365.

Mangan etwa 10 ccm einer Lösung von H_2O_2, die 10 Volumprocent H_2O_2 enthält, hinzu und lässt $^1/_2$ bis 1 Stunde in gelinder Wärme stehen. Neutralisiert man dann mit wenigen Tropfen verdünntem Ammon, fällt sofort schwarzes, flockiges Mangansuperoxydhydrat aus unter gleichzeitigem Freiwerden von Sauerstoff, von der Einwirkung des Ammon auf überschüssiges H_2O_2 herrührend. Nun wird gelinde erwärmt unter Erneuerung des Ammonzusatzes, wobei die Gasentwickelung einige Zeit fortdauert. Es ist leicht, die Fällung so einzurichten, dass der Ammongeruch nach Beendigung derselben eben noch wahrnehmbar ist. Die Beendigung lässt sich leicht daran erkennen, dass der Niederschlag sich deutlich von der Flüssigkeit trennt (wie bei der Fällung des Eisenoxydhydrats durch Ammon). Das Erwärmen wird fortgesetzt, um das Absetzen zu beschleunigen. Es wird sofort filtriert und gründlich ausgewaschen. Der Niederschlag muss schwarz sein. Ein zu grosser Überschuss von H_2O_2 ist zu vermeiden, während ein zu geringer Zusatz eine unvollständige Fällung verursacht. Letztere ist dann bräunlich und setzt sich schlecht ab. Viel Salmiak beeinträchtigt die Fällung, während geringe Mengen nicht störend einwirken.

Analyse I.		Analyse II.	
H_2O	20,64 pCt.	H_2O	20,65 pCt.
P_2O_5	43,42 „	P_2O_5	43,43 „
MnO	2,77 „	MnO	2,70 „
Fe_2O_3	5,32 „	Fe_2O_3	5,33 „
CaO	16,88 „	CaO	17,52 „
MgO	10,59 „	MgO	9,89 „
	99,62 pCt.		99,52 pCt.

Verwendung zur Aschenanalyse.

Wie die Einleitung hervorhebt, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit dahin gerichtet gewesen, durch einfache, praktische Methoden eine Bestimmung der in der Asche von pflanzlichen Produkten auftretenden Phosphate zu ermöglichen. Hauptsächlich dürften die Aschen der Nahrungs- und Genuss-

mittel, ferner Düngemittel in Frage kommen, deren Wertbestimmung nicht unwesentlich von den darin auftretenden Phosphaten abhängig ist. Weitere Produkte, welche die Aschen noch aufweisen, organische Substanzen, die durch Glühen in Karbonate übergeführt sind, Kieselsäure, Chloride werden nach den bekannten Methoden bestimmt. Zur Isolierung der Phosphate, zur quantitativen Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure, empfiehlt es sich, den Aschenrückstand mehrmals mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, zwei Stunden auf 120° zu erhitzen und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammon scheiden sich die phosphorsauren Salze ab, welche, gut ausgewaschen, nur noch getrocknet zu werden brauchen, um nach den oben erwähnten, von mir vorgeschlagenen Methoden analysiert zu werden.